This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

AT 200 691

Fluid reflective coating agent

The invention relates to fluid reflective coating agents comprising a mixture of a lacquer solution, transparent microspheroids of glass having a refactive index of at least 1,8 and a refletive pigment consisting of well-dispersed metal flakes of a smaller size than said microspheroids.

37126 1113 (3) 75 d, 3

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Kl. 22d, 1/01

PATENTSCHRIFT NR. 200691

Ausgegeben am 25. November 1958

B 44 F
B 1 - 04 B

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY
IN ST. PAUL (MINNESOTA, U.S.A.)

Flüssiges reflektierendes Anstrichmittel

Angemeldet am 14. Juni 1957; Priorität der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 14. Juni 1956 beansprucht.
Beginn der Patentdauer: 15. Mai 1958.

Die Erfindung bezieht sich auf neue und nützliche flüssige reflektierende Anstrichmittel mit zugemischten Glasperlen, die zur Erzeugung eines reflektierenden Anstriches auf Verkehrszeichen und Verkehrsflächen (Fahrbahnmarken), Randsteinen usw. in einem einstufigen Verfahren verwendet werden können, wobei der erhaltene Anstrich wegen seiner erhöht strahlenreflektierenden Eigenschaft bei Nacht für den Kraftfahrer über einen weiten Bereich hervorragende Sichtbarkeit gewährleistet und eine viel größere Reflexionswirkung besitzt als die mit den üblichen Anstrichen versehenen Verkehrszeichen, Verkehrsflächen, Randsteine u.dgl.

Die Erfindung sieht Anstrichmittel vor, die auf die jeweiligen Unterlagsflächen durch Pinsel, Streichmesser, durch Filmdruck- und Sprühverfahren in gleicher Weise wie gebräuchliche Farben aufgetragen werden können und dabei erhöht rückstrahlende Buchstaben, Symbole, Muster, Streifen oder Untergrundflächen ergeben, die bei der vollständigen Anfertigung von Verkehrszeichen, Fahrbahnmarken u.dgl. entweder für sich oder in Verbindung mit reflektierenden oder nichtreflektierenden Flächen anderer Art verwendet werden können.

Die erhöht rückstrahlenden Eigenschaften des trockenen Anstriches auf dem Verkehrszeichen, der Verkehrsfläche oder dem Randstein beruht auf den miteinander kombinierten optischen Eigenschaften einer optisch freiliegenden Oberflächenschicht aus winzigen Glasperlen (durchsichtigen Mikrosphäroiden aus Glas) in Verbindung mit reflektierenden Pigmentteilchen aus feinverteilten Metallflocken an der Rückseite der Perlen, wobei diese Anordnung durch einen durchsichtigen Lack, in welchem die Perlen und das Metallpigment vollständig eingebettet sind, zusammengehalten und mit der Unterlagsfläche verbunden ist. Die Mikrosphäroide dienen als Kugellinsen und brechen die auf der reflektierenden Fläche auftreffenden Lichtstrahlen sowohl vor als auch nach der Reflexion durch die darunter liegenden Metallpigmentteilchen in solcher Weise, daß ein strahlender Lichtkegel zu der Lichtquelle zurückgeworfen wird. Dies trifft auch zu, wenn das Verkehrszeichen, die Fahrbahnmarke oder der Randstein von einem Lichtbündel unter einem von einem rechten Winkel erheblich abweichenden Winkel erfaßt wird, wie dies gewöhnlich der Fall ist, wenn ein Verkehrszeichen oder eine Fahrbahnmarke am Straßenrand bei Nacht durch die Scheinwerfer eines sich die Straße entlang bewegenden Fahrzeuges beleuchtet werden. Dies hat zur Folge, daß das Verkehrszeichen, die Fahrbahnmarke oder der Randstein den Fahrzeuginsassen viel heller erscheint als ein gewöhnliches Verkehrszeichen, Marke oder Randstein, die nicht erhöht rückstrahlend wirken. Das Verkehrszeichen bzw. die Markierung oder der Randstein mit dem erfindungsgemäßen Anstrich rufen größere Aufmerksamkeit hervor und sind auf viel größere Entfernungen noch leicht sichtbar.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von erhöht rückstrahlenden Flächen auf Verkehrszeichen besteht darin, die Unterlage mit einem reflektierenden Anstrich zu versehen und solange dieser noch weich und klebrig ist, geeignete Glasperlen auf der Oberfläche anzubringen, so daß man eine Schicht von teilweise in den Anstrich eingebetteten Perlen erhält (vgl. die USA-Patentschrift Nr. 2,326,634). Diese Vorgangsweise erfordert zwei Verfahrensschritte und macht außerdem besondere Sorgfalt und Geschicklichkeit notwendig, um ein optisch wirksames und dauerhaftes Erzeugnis zustandezubringen. Der Anstrich muß in bestimmter Dicke in bezug auf die Perlergröße aufgetragen werden.

Wenn ein schnelltrocknender Farbanstrich verwendet wird, ändern sich die Viskosität und die Hafteigenschaften des Anstrichfilmes mit fortschreitender Trocknung sehr rasch, so daß die Perlen von Anfang an genau in der richtigen Weise befestigt werden müssen, damit sie sicher gebunden werden und in die richtige Lage gelangen; wird ein langsamer trocknender Anstrich verwendet, so können die Perlen während des Trocknungsvorganges zu weit eindringen; außerdem bedeutet diese Methode eine Verzögerung bei der Anfertigung von Verkehrszeichen. In jedem Fall müssen die Perlen auf die Oberfläche des feuchten bzw. teilweise getrockneten Anstrichfilmes aufgebracht werden. Die Oberflächeneigenschaften und die Viskosität des Anstrichfilmes, die sich beim Trocknen noch ändern, beeinflussen die Beschaffenheit der Bindung zwischen Perlen und Anstrich und auch die Kapillaritätskraft, die dafür bestimmend ist, wie der feuchte Anstrich die Perlen zu überziehen vermag, und schließlich die hieraus resultierende physikalische Struktur. Wenn man gleichmäßige und dauerhafte Flächenstücke für Verkehrszeichen erhalten will, geht man üblicherweise von vorfabrizierten, erhöht rückstrahlenden und mit Glasperlen versehenen Verkleidungsplatten aus, die unter kontrollierten Bedingungen hergestellt, zur Anfertigung der Verkehrszeichen in entsprechende Stücke geschnitten und auf der Unterlagsfläche des Zeichens od.dgl. befestigt werden.

Obwohl diese Arbeitsweise schon seit vielen Jahren bekannt war und ausgeübt wurde, hat noch niemand einen vorher mit Perlen vermischten Anstrich aus einem flüssigen, als Bindemittel dienenden Vehikel angewendet oder auch nur vorgeschlagen, das eine Mischung aus reflektierenden Pigmenten und Glasperlen enthält und auf dem herzustellenden Verkehrszeichen nur aufgetragen zu werden braucht, um in einem einstufigen Verfahren einen wirksamen, stark rückstrahlenden und mit der Unterlagsfläche des Verkehrszeichens direkt verbundenen Anstrich zu erzeugen, der unmittelbar nach dem Trocknen als solcher wirken kann.

Es wäre anzunehmen gewesen, daß beim Auftragen des Farbanstriches die Perlen von dem undurchsichtigen reflektierenden Pigment umgeben sein würden, so daß nur auf der Außenfläche Reflexion sowie eine Streuung der Lichtstrahlen hervorgerufen würde, die Perlen und das darunter befindliche Pigment aber keine Gelegenheit fänden, in der für eine erhöhte Rückstrahlung notwendigen Weise wirken zu können. Soviel bekannt ist, war dies die in der Industrie viele Jahre lang herrschende Ansicht, der gegenüber die Möglichkeit der Zusammensetzung von Anstrichmitteln gemäß der Erfindung erst jetzt in unerwarteter Weise erkannt worden ist.

Es ist nämlich überraschenderweise gefunden worden, daß flüssige Anstrichmittel hergestellt werden können, die im wesentlichen aus einer Mischung von winzigen Glasperlen (durchsichtigen Mikrosphäroiden aus Glas), feinverteilten Metallflocken als reflektierendem Pigment und einer ein flüchtiges Lösungsmittel enthaltenden Lacklösung bestehen und auf der Unterlagsfläche in einem einstufigen Verfahren aufgetragen werden können und einen wirksamen, erhöht rückstrahlenden Anstrich ergeben, der unmittelbar nach dem Trocknen als solcher wirken kann. Beim Auftragen breiten sich die Glasperlen unter Bildung einer einzigen Lage von Perlen aus, die zehntausende Mikrosphäroide je cm^2 enthält. Der Lack fließt von den Glasperlen beim Verdampfen des Lösungsmittels im wesentlichen ab. Der trockene Lackfilm bildet eine dünne durchsichtige Haut über der Oberseite der Perlen, so daß die Außenfläche eine entsprechende, durch Kügelchen gebildete bzw. linsenförmige Begrenzungsfläche gegenüber der Luft erhält. Die Menge der Lackfeststoffe ist jedoch ausreichend, um die Perlen auf der Unterlagsfläche sicher zu verankern. Während des Trockenvorganges und solange die Lacklösung noch flüssig ist, findet eine sehr erstaunliche Bewegung der aus den Metallflocken bestehenden Pigmentteilchen statt. Diese Flocken sind kleiner als die Perlen. Die Flocken, die zuerst auf den Perlen aufliegen, gleiten von deren halbkugeligen Vorderflächen ab, wodurch die Perlen für die einfallenden Lichtstrahlen optisch freigelegt werden. Eine wirksame Reflexion wird durch jene Flocken hervorgerufen, die in eine Lage anliegend an die halbkugelige Rückseite der Perlen gelangen und in unmittelbarer Berührung oder in nächster Nachbarschaft mit diesen verbleiben, wodurch jede Perle gleichsam mit einem konzentrischen, nahe ihrer Rückseite liegenden Spiegelteil versehen wird. Die Flocken werden in jenem Zeitpunkte in der notwendigen Nachbarschaft zu den Perlen festgehalten, in welchem der Lack so zähflüssig wird, daß er eine weitere Bewegung der Flocken verhindert. Die Folge davon ist, daß die einfallenden Lichtstrahlen durch die Perlen zu deren "Rückspiegeln" gelangen können und sodann durch die Perlen hindurch gegen die Lichtquelle zurückgeworfen werden, so daß der trockene Anstrich ein wirksames Rückstrahlungsvermögen besitzt. Diese Wirkung wird unabhängig davon erzielt, ob das Anstrichmittel auf eine vertikale oder auf eine horizontale Unterlage oder auch auf die Unterseite einer horizontalen Unterlage (z.B. auf eine Decke) aufgetragen wird.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel unterscheiden sich eindeutig von jenen Glasperlen enthaltenden Anstrichen für Verkehrszeichen, die schon über ein Jahrzehnt in Verwendung stehen und in der USA-Patentschrift Nr. 2,574,971 und in einem auf diese Patentschrift bezughabenden Gerichts-

gutachten, wiedergegeben in 132 Federal Supplement 640, 105 United States Patents Quarterly 416, beschrieben worden sind. Dieser Anstrich ergibt bekanntlich Markierungszeichen auf der Straßenfläche (Fahrbahnmarken), die nach dem Trocknen zunächst noch keine erhöht rückstrahlende Wirkung haben, weil die Glasperlen von einem undurchsichtigen reflektierenden Anstrichfilm bedeckt sind, der sie optisch maskiert. Die starke Reflexion tritt erst auf, wenn der Farbanstrich durch die Wirkung des Wetters und die Abnützung durch Befahren so weit von den Kuppen der Perlen abgetragen worden ist, daß diese freigelegt werden und als Linsenelemente wirken können, was gewöhnlich einige Wochen erfordert, ehe eine genügend starke Rückstrahlung zustandekommt.

Das erfindungsgemäß erzielte Ergebnis kann mit nicht metallischen Pigmenten, wie den in Anstrichfarben gewöhnlich verwendeten nichtglänzenden Metalloxydpigmenten, nicht erreicht werden. Es kann auch nicht mit irgendeinem beliebigen Gemisch von Glasperlen, reflektierenden Metallflocken und Lacken erhalten werden, sondern es ist eine genaue Auswahl und Dosierung in Übereinstimmung mit den später erläuterten Prinzipien erforderlich, damit jeder Bestandteil mit den andern Bestandteilen harmonisch zusammenwirkt, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen.

Die optimale Größe der Glasperlen soll in der Größenordnung von etwa 25 bis 75 Mikron Durchmesser liegen, damit eine gute funktionelle Wirkung, Überzugsvermögen sowie Verteilung und Suspension im Lackvehikel erzielt werden können.

Die Glasperlen müssen einen Brechungsindex von mindestens etwa 1,8 haben. Der optimale Wert zur Erzielung einer wirksam erhöhten Rückstrahlung liegt bei 1,9, wenn nach dem obengenannten Überzugsvorgang eine der Außenluft ausgesetzte, mit Kügelchen bedeckte (sphäroidisch ausgebildete) Begrenzungsfläche der Lackschicht erhalten wird, die normalerweise in trockenem Zustand betrachtet wird. Der optimale Wert beträgt etwa 2,5, wenn die Oberfläche bei der Betrachtung mit Wasser benetzt ist. Ein Anstrichmittel, das ein Gemisch von Glasperlen mit einem Brechungsindex von etwa 1,9 bzw. von etwa 2,5 enthält, bietet besondere Vorteile für Anstriche von Außenflächen, die der Benetzung durch Wasser oder Regen ausgesetzt sind (z.B. Markierungsbojen und Brückenwiderlager), weil die beiden Typen eine optimal hohe Reflexionswirkung sowohl bei Berührung der sphäroidischen Oberfläche mit Luft als auch mit Wasser haben. Glasperlen mit so hohem Brechungsindex müssen von gewöhnlichen Glasperlen wohl unterschieden werden, welche einen Brechungsindex von etwa 1,5 haben und für den vorliegenden Zweck nicht verwendbar sind.

Das Metallflockenpigment muß ein wirksames metallisches Reflexionsvermögen (Glanz) aufweisen. Die Teilchengröße muß wesentlich kleiner sein als die Teilchengröße der Glasperlen. Die Flocken ermöglichen das Entstehen eines kontinuierlichen Pigmentfilmes. Blattaluminium-Pigmentpulver, vorzugsweise in äußerst feiner Form, sind wegen des im Verhältnis zu ihrer guten Wirkung niedrigen Preises wünschenswert; es können jedoch auch andere Metallflockenpigmente, wie Bronzepulver, Kupfer-, Zinn-, Neusilber- oder Nickelflocken und selbst Blattgold und Blattsilber verwendet werden, obgleich die beiden letzten für gewöhnliche Verwendung zu teuer sind. Das optimale Mengenverhältnis ist ein solches, das vollkommen verspiegelte Flächen an den Rückseiten der Glasperlen ergibt, ohne daß ein wesentlicher Überschuß von unausgenütztem Pigment vorliegt. Dieses Optimum hängt von mehreren Faktoren ab, wie von der Art des jeweiligen Pigments und von der Größe der Glasperlen, doch kann es jeweils leicht durch Versuche bestimmt werden. Es wurde gefunden, daß der optimale Wert im allgemeinen in der Größenordnung von 1 Gew.-Teil Pigment auf 5 - 50 Gew.-Teile Glasperlen liegt, obgleich auch nur 1 Gew.-Teil Pigment auf 200 Gew.-Teile Glasperlen noch gute Resultate ergab, wenn ein äußerst feines Blattaluminiumpulver verwendet wurde. Eine brauchbare Formel zur Bestimmung des ungefähren Höchstverhältnisses für eine wirksame Rückstrahlung wurde in der Gleichung

$$R = 0{,}1\ A \cdot D \cdot d$$

gefunden, in welcher R das Gewichtsverhältnis von Glasperlen zum Pigment, A die durch 1 g ausgebreitetes Metallflockenpigment (leafed-out metal flake pigment) bedeckte Oberfläche in cm^2, D die Dichte der Glasperlen und d der mittlere Durchmesser der Perlen in cm ist.

Ein weiterer zu beachtender Faktor ist die "Perlenvolumskonzentration" (bead volume concentration BVC), die das prozentuale Verhältnis des Volumens der Glasperlen zum Gesamtvolumen der Glasperlen, des Pigments und der Feststoffe des Vehikels (Lackfeststoffe auf Trockenbasis) angibt. Unter dem Volumen der Glasperlen ist das wirkliche Volumen der Perlen an sich und nicht das Schüttvolumen einer Perlenmenge zu verstehen. Das einer Gewichtseinheit des betreffenden Materials entsprechende Volumen kann leicht ermittelt werden, so daß die Perlenvolumskonzentration aus den Gewichtsdaten leicht abgeleitet werden kann. Die Perlenvolumskonzentration soll im Bereiche von etwa 50 bis 85% liegen. Bei zu niedrigen Werten findet ein unzureichendes Abfließen des Bindemittels und des Pigmentes von den Kuppen der Glasperlen statt. Zu hohe Werte bewirken, daß der getrocknete Überzug zu schwach bzw. löcherig

oder spröde ist. Wenn der Anstrich auf poröse Unterlagen aufgebracht werden muß, dann saugen diese eine beträchtliche Menge von Lackfeststoffen aus dem aufgetragenen nassen Anstrich auf, wodurch der Gehalt an Lackfeststoffen im eigentlichen Anstrich merklich vermindert und die Perlenvolumskonzentration desselben unangemessen erhöht wird; in diesem Falle muß daher bei der Zubereitung des Anstrichmittels eine entsprechend größere Menge von Lackfeststoffen zugesetzt werden. Unter diesen Umständen kann vorzugsweise ein Lack mit gelatinösem Körper verwendet werden, bei dem die Aufsaugung durch poröse Unterlagen verhindert oder auf ein Mindestmaß herabgesetzt ist.

Das Anstrichmittel muß genügend flüchtiges Lösungsmittel enthalten, damit beim Auftragen ausreichende Fließbarkeit gewährleistet ist. Das Mengenverhältnis hängt von der Beschaffenheit des jeweiligen Anstrichmittels sowie von dem angewendeten Auftragsverfahren ab und kann in jedem gegebenen Falle am besten durch Versuch ermittelt werden. Im allgemeinen haben sich, wie durch die später beschriebenen Ausführungsbeispiele erläutert wird, Lacklösungen als verwendbar erwiesen, die nichtflüchtige Lackfeststoffe in einer Menge von etwa 5 bis 30 Gew.-% (und dementsprechend 95 - 70 Gew.-% an flüchtigem Lösungsmittel) enthalten.

Die Bezeichnung "Lack" ist im weitesten Sinne zu verstehen und schließt nicht nur Öl- und Spritlacke, sondern auch Farblacke ein, die nach dem Aufstreichen und Trocknen einen hinreichend dauerhaften durchsichtigen Anstrichfilm ergeben. Ein flüssiges Lackvehikel ist ein Gemisch aus nichtflüchtigem filmbildenden Bindemittel (gewöhnlich als Lackfeststoff bezeichnet) und aus flüchtigem Lösungsmittel, das den gewünschten Grad von Fließbarkeit verleiht und während des Trocknens des Anstriches verdunstet. Bei Verwendung von Alkydharzlacken werden reflektierende Anstriche gemäß vorliegender Erfindung erhalten, die bei Verwendung im Freien erhöhte Beständigkeit aufweisen und gegen Nachdunkeln im Sonnenlicht widerstandsfähig sind. Für Zeichen mit nur kurzer Anwendungsdauer haben sich Nitrozelluloselacke als zufriedenstellend erwiesen. Die Lacklösung ist thixotrop (man sagt auch, sie hat einen "falschen Körper"), d.h. sie unterstützt offensichtlich den weiter oben beschriebenen Vorgang des Wiederfestsetzens der Metallflockenpigmentteilchen im aufgebrachten Anstrich und verzögert andererseits das Absetzen der Glasperlen und des Pigmentes während der Lagerung des Anstrichmittels. Der Zusatz einer kleinen Menge (vorzugsweise ein Bruchteil eines Prozentes) eines kolloidalen Dispergiermittels zum flüssigen Anstrichmittel erweist sich als vorteilhaft, wenn man eine höher stabile und thixotrope Suspension von Glasperlen und Pigment erzeugen und die Klumpenbildung von Pigmentteilchen verhüten will, um so die Lagerfähigkeit zu verbessern. Beispiele solcher Zusatzmittel sind organische Derivate von Bentonit, die unter dem Namen "Bentone" durch die Baroid Division der Firma National Lead Company in den Handel gebracht werden. Selbst wenn nach längerer Lagerung ein merkliches Absetzen von Glasperlen und Pigment eingetreten ist, können diese vor der Verwendung des Anstrichmittels durch kräftiges Schütteln oder Rühren, z.B. durch ein Farbenrüttelwerk oder einen Propellermischer, wieder dispergiert werden.

Wenn klare (farblose) Glasperlen und Bindemittel verwendet werden, dann hat das von dem Anstrich zurückgestrahlte Licht die Farbe des reflektierenden Metallpigmentes. So wird bei Verwendung von Aluminiumpigment eine silberfarbene Rückstrahlung erhalten. Dieser Anstrich zeigt am Tage bei Betrachtung im zerstreuten Tageslicht ein mattes Aussehen. Die Zeichenfläche erscheint daher bei Tag in einem matten Grau, wenn Aluminiumpigment verwendet wird. Dies ist in vielen Fällen bedeutungslos. Es können aber auffällige Farbwirkungen bei Tag und Nacht leicht erzielt werden, wenn das Anstrichmittel so zusammengesetzt wird, daß es ein Material enthält, das als Farbfilter wirkt, aber die Durchsichtigkeit jener Elemente nicht beeinträchtigt, die die Lichtstrahlen fortpflanzen. Beispielsweise können gefärbte Glasperlen verwendet werden, die aus durchsichtigem Farbglas hergestellt oder mit durchsichtigen Farbüberzügen konzentrisch umgeben sind. So kann ein durchsichtiges Farbpigment (wie Phthalocyaninpigment) beigegeben werden, um das Bindemittel zu färben; hiebei hat dieses Pigment ungefähr den gleichen Brechungsindex wie das Bindemittel, so daß es die Durchsichtigkeit nicht beeinträchtigt, oder aber es kann ein Farbstoff verwendet werden.

Der getrocknete Anstrich vom erfindungsgemäßen Typus bildet auf der Unterlage eine reflektierende Fläche, die eine Unzahl von erhöht rückstrahlenden Stellen je cm² aufweist, deren jede aus einer winzigen Glasperle mit einem konkaven, aus Metallflocken gebildeten Reflektor besteht, welcher an der Rückseite der Glasperle anliegt und mit dieser ein stark rückstrahlendes katadioptrisches System bildet. Das menschliche Auge kann die von benachbarten Einzelstellen ausgehenden Lichtstrahlen nicht voneinander unterscheiden und so erscheint die rückstrahlende Fläche dem Beschauer des Zeichens oder der Markierung als einheitliche geschlossene Fläche. Der Beschauer hat unter den Sichtbedingungen der erhöhten Rückstrahlung (reflex-reflecting) das Empfinden, als ob die Fläche mit einer außerordentlich glänzenden Farbe überzogen wäre. Dies ist selbst dann noch der Fall, wenn der Beleuchtungsstrahl unter

einem von einem rechten Winkel beträchtlich abweichenden Winkel einfällt und das Zeichen durch Personen betrachtet wird, die sich nahe der Achse des einfallenden Lichtstrahles befinden; das Zeichen hat also einen guten "Reflexreflexions-Winkelbereich", auch "Weitwinkelreflexreflexion" genannt. Dies bedeutet, daß solche Verkehrszeichen und Fahrbahnmarken bei Nacht für Kraftfahrer gut sichtbar sind, auch wenn sie dem Beschauer nicht direkt zugekehrt sind und selbst dann, wenn sie eine gekrümmte Oberfläche haben, wie dies bei an Telephonstangen angehefteten Plakaten und bei mit Reflexanstrich versehenen Baumstämmen der Fall ist.

Demgegenüber ergeben Zeichen oder Markierungen vom Spiegeltypus eine spiegelnde Reflexion und werfen die reflektierten Strahlen nur dann gegen die Lichtquelle zurück, wenn der Einfallswinkel Null ist, d.h. wenn die Strahlen unter einem rechten Winkel auf die Spiegelfläche auftreffen.

Eine Fläche, die mit einem Anstrich aus üblicher Aluminiumfarbe versehen ist (getrockneter Lack mit blattförmigen Aluminiumflocken), bewirkt eine halbspiegelnde Reflexion und ist für Personen, die sich nahe der Achse eines geneigt einfallenden Lichtstrahles befinden, nur schlecht sichtbar. Zeichen und Markierungen dieser Art müssen, um gut erkennbar zu sein, fast genau von vorne betrachtet werden. Hiedurch wird ihre allgemeine Verwendbarkeit für Verkehrszeichen und Markierungen am Straßenrand verhindert, weil sie gewöhnlich so angeordnet sind, daß sie von einem schnellfahrenden Fahrzeug aus, wenn überhaupt, nur für einen kurzen Augenblick gerade von vorne gesehen werden können.

Eine gewöhnlich gestrichene oder lackierte Fläche eines Straßenzeichens ergibt eine nichtspiegelnde oder diffuse Rückstrahlung, weil die den zackigen Pigmentteilchen eigentümliche Reflexion ein Zurückwerfen eines einfallenden Lichtstrahles nach allen Richtungen verursacht. Ein Teil der Lichtstrahlen wird zwar in Richtung der Quelle eines unter einem Winkel einfallenden Lichtstrahles reflektiert, aber das meiste Licht wird in andere Richtungen zerstreut. Eine glänzend lackierte Oberfläche zeigt Spiegelreflexion zusätzlich zu der durch die Pigmentteilchen bewirkten diffusen Reflexion, wodurch die Sichtbarkeit für nahe der Achse eines geneigt einfallenden Lichtbündels befindliche Personen noch weiter herabgesetzt wird.

Die folgende Tabelle gibt die relativen Reflexionsstärken für verschiedene Probestücke an, die mittels eines Photometers gemessen wurden, das nahe dem einfallenden Lichtstrahl angeordnet war, wobei der Divergenzwinkel 1/3° betrug, was dem durchschnittlichen Divergenzwinkel bei den auf Landstraßen typischen Sichtbedingungen entspricht. (Der Divergenzwinkel ist der gedachte Winkel zwischen geraden Linien, die die Lichtquelle mit der reflektierenden Fläche und diese mit dem Auge des Beschauers bzw. mit dem Photometer verbinden). Die Reflexstärken sind für Einfallswinkel von 10°, 20°, 30° und 40° angegeben. (Der Einfallswinkel ist der gedachte Winkel zwischen einer die Lichtquelle mit der reflektierenden Fläche verbindenden geraden Linie und einer zur Ebene der reflektierenden Fläche senkrecht stehenden Linie.) Bei allen Messungen wurde die gleiche Lichtquelle benützt. In allen Fällen gibt der angeführte Wert das Verhältnis des bei dem Versuch abgelesenen Photometerwertes zu dem bei einem Vergleichsversuch an einem Standardmuster, bestehend aus einer glänzend weiß lackierten Zeichenfläche, bei gleicher Flächengröße und gleichem Einfallswinkel abgelesenen Photometerwert an.

Reflektierende Fläche	Relative Reflexionsstärke bei einem Einfallswinkel von			
	10°	20°	30°	40°
Weiß lackierte Fläche (diffuse Reflexion)	1	1	1	1
Aluminiumanstrich (halbspiegelnde Reflexion)	0	0	0	0
Anstrich nach der Erfindung (erhöhte Reflexion)	125	125	115	100

In dieser Tabelle bedeuten die Nullwerte für die mit Aluminiumanstrich versehenen Probestücke praktisch verschwindende Werte im Vergleich zu den Werten für das weiß lackierte Probestück. Der Aluminiumanstrich zeigt bei visuellem Vergleich unter den angegebenen Einfallswinkeln ein dunkelgraues Aussehen und hat nur, wenn er im wesentlichen genau von vorne betrachtet wird, d.h. wenn der Einfallswinkel gleich Null oder sehr klein ist, ein silberglänzendes Aussehen.

Das oben angeführte Probestück mit dem reflektierenden Anstrichmittel gemäß der Erfindung wurde durch Filmdruck auf einem weißen Plakatkarton mit dem Anstrich nach dem weiter unten erläuterten Beispiel A hergestellt, wobei Glasperlen mit einem Brechungsindex von 1,9 und einem Durchmesser in der Größenordnung von 20 bis 45 Mikron verwendet wurden. Die Tabelle gibt typische Werte für eine Vielzahl der erfindungsgemäßen Anstrichmittel an, wobei mit einigen dieser Mischungen sogar noch höhere Werte erzielt werden können.

Die Erfindung ermöglicht es, hochwirksame reflektierende Anstrichmittel zu schaffen, die in Aerosol-"Bomben" oder in Sprühbehältern angewendet werden können, aus welchen das Anstrichmittel auf jede beliebige Oberfläche gespritzt werden kann. Der Druck wird durch ein flüchtiges Treibmittel mit hohem Dampfdruck, das in den Behälter eingeschlossen wird, erzeugt. Beispielsweise kann das reflektierende Anstrichmittel leicht auf Brückenpfeiler, Betoneinfassungen, Pfosten, Baumstämme usw. aufgespritzt werden, um eine Rückstrahlwirkung zu erzielen, die bei Nacht für Kraftfahrer eine hervorragende Sichtbarkeit gewährt und als Richtungsweiser oder als Warnzeichen dient. Bei Tag ist das Aussehen wegen der Unsichtbarkeit des Anstriches fast unverändert, außer wenn man den Anstrich unter voll reflektierenden Bedingungen betrachtet. Ein Straßenwärter kann ein kleines Auftraggerät in seinem Wagen oder Motorrad mitführen, gelegentlich halten und jeden beliebigen Gegenstand, der in der Nacht besser sichtbar sein soll, rückstrahlend machen. Die Anstriche können auch mit einer Spritzpistole aufgetragen werden.

Ortsveränderliche oder nur zeitweise benötigte Straßen- und Verkehrszeichen können ebenfalls leicht hergestellt werden. Auf die gleiche Weise können auch nur vorübergehend verwendete Ankündigungen, z.B. billige Werbeanzeigen, angebracht werden, die bei Nacht für Kraftfahrer gut sichtbar sind. Beispiele hiefür sind Reklamezeichen für Sonderverkäufe und Plakate für politische Werbeaktionen. Diese können leicht in großer Anzahl hergestellt werden, z.B. durch Aufspritzen des reflektierenden Anstrichmittels auf billige Pappeunterlagen, wie Plakatkarton, z.B. unter Benützung von Schablonen oder durch Filmdruck.

Die Erfindung ermöglicht auch die Herstellung eines erhöht rückstrahlenden Anstriches mit glatter Außenfläche im Gegensatz zu dem sphäroidische oder linsenförmige Begrenzungsflächen aufweisenden Anstrich, wie er bei Anwendung des oben beschriebenen einstufigen Verfahrens entsteht. Diese glatte Außenfläche kann erhalten werden, indem zuerst der reflektierende, die Glasperlen enthaltende Anstrich aufgetragen und trocknen gelassen wird, worauf die sphäroidische Oberfläche mit einem durchsichtigen farbigen oder farblosen Lack überzogen wird, der die Vorsprünge bedeckt und nach dem Trocknen eine ebene Außenfläche hat. In diesem Falle ist der optimale Brechungsindex der Perlen theoretisch etwa 2,8, doch können auch bei einem niedrigeren Wert gute Ergebnisse erzielt werden. Bekanntlich kann der effektive Brechungsindex einer Glasperle dadurch erhöht werden, daß die Perle mit einer durchsichtigen Hülle von einem niedrigeren Brechungsindex konzentrisch umgeben wird, so daß das Fokalverhältnis der Glasperle und des "Rückspiegels" in dem fertigen Anstrich so geändert ist, daß das Reflexionsvermögen gleich dem einer einheitlichen Kugellinse mit höherem Brechungsindex wird, wodurch die Verwendung von Glas mit sehr hohem Brechungsindex entbehrlich wird.

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen von reflektierenden Anstrichmitteln gemäß der Erfindung.

Beispiel A: Die folgende Zusammensetzung ist für die Auftragung mittels Filmdruck und für Spachtelauftrag auf verschiedene Papier- und Metallgrundflächen von Verkehrszeichen und Markierungen gut geeignet.

	Gew.-%
Glasperlen mit einem Brechungsindex von 1,9 (Durchmesser etwa 20 - 45 Mikron)	59,00
Nitrozellulose-Gemisch (Viskosität nach Benetzen mit 35% Äthanol: 5000 Sekunden)	1,90
Ölmodifizierte Alkydharzlacklösung (50%ige Lösung von Alkydharz in Xylol)	6,45
Dibutylphthalat (Weichmacher)	0,23
Aluminiumpigmentpaste (feine Blattaluminiumflocken vermahlen mit 60% Butyllactat)	5,87
Butyllactat	13,85
Xylol	11,30
Butanol	1,40

Eine für diesen Zweck bevorzugte Type einer Alkydharzlösung ist unter der Markenbezeichnung "Beckosol 1307" der Firma Reichhold Chemicals, Inc., erhältlich und ist eine Lösung von sojamodifiziertem Phthalsäurealkydharz (trocknende Type) mit mittlerer Ölstrecke in 50% Xylol als Lösungsmittel.

Eine bevorzugte Type des Aluminiumpigments ist ein äußerst feines Blattaluminiumpulver, das auch unter der Bezeichnung feine Aluminiumflocken (lining aluminium flake) bekannt ist und von dem 1 g eine Oberfläche von 25000 cm² bedeckt. Die Paste wird durch Vermischen des Aluminiumpigments mit Butyllactat während 16 Stunden oder länger in einer Kugelmühle zubereitet.

Zur Herstellung des Anstrichmittels werden die Lösungsmittel Butanol und Xylol in einen Mischkessel eingetragen. Die Nitrozellulose (mit Äthanol befeuchtet) wird zugesetzt und die Mischung gerührt, bis die Nitrozellulose durchwegs benetzt und breiig ist. Nun wird das Lösungsmittel Butyllactat unter Rühren langsam zugefügt und Rühren fortgesetzt, bis eine klare Lösung erhalten wird, worauf unter weiterem Rühren das Dibutylphthalat und die Alkydharzlösung zugesetzt werden. Schließlich werden noch die Aluminiumpigmentpaste und die Glasperlen allmählich zugegeben und zur Erzielung einer guten Dispersion gründlich vermischt. Damit ist das Erzeugnis verpackungsfertig.

Die Gewichts- und Volumsprozente, bezogen auf trockene Feststoffe, also ohne Berücksichtigung aller flüchtigen Bestandteile, sind die gleichen wie in einem fertigen Anstrich und haben folgende Werte:

	Gew.-%	Vol.-%
Glasperlen	89,3	77,8
Aluminiumpigment	3,6	4,2
Lackfeststoffe	7,1	18,0

Daraus ergibt sich, daß die weiter oben definierte Perlenvolumskonzentration (BVC) ungefähr 78% ist und daß die Gesamtvolumskonzentration an Perlen und Pigment 82% beträgt. Das Gewichtsverhältnis von Glasperlen zu Pigment ist 25 : 1. Im flüssigen Anstrichmittel enthält das Lackvehikel (ausschließlich Glasperlen und Pigment) 13,3 Gew.-% nichtflüchtige plastifizierte Lackfeststoffe (Nitrozellulose, mit Öl modifiziertes Alkydharz und Dibutylphthalat) und 86,7 Gew.-% flüchtige Bestandteile (Äthanol, Butanol, Xylol und Butyllactat).

Beispiel B: Der nachstehende kürzere Ansatz ist ähnlich der in Beispiel A angegebenen Zusammensetzung, mit der Ausnahme, daß ein organisches Bentonitderivat zur Verbesserung der thixotropen Eigenschaften und des Suspensionsvermögens zugesetzt ist, wodurch ein haltbareres Produkt erzeugt wird. Ein bevorzugtes Beispiel eines solchen Derivates ist das unter der Markenbezeichnung "Bentone 18-C" von der Baroid Division der Firma National Lead Company in den Handel gebrachte Produkt, das wahrscheinlich als ein Alkylammoniummontmorillonit anzusprechen ist.

	Gew.-%
Glasperlen	55,00
Nitrozellulose-Gemisch	1,90
Ölmodifizierte Alkydharzlösung	6,70
Dibutylphthalat	0,23
Aluminiumpigmentpaste	4,55
Bentonitderivatpaste (75% Äthylenglykolmonoäthyläther)	2,00
Butyllactat	16,35
Xylol	11,80
Butanol	1,47

Die Bentonitderivatpaste wird hergestellt durch Vermischen des Derivates mit Äthylenglykolmonoäthyläther im Verhältnis 25 : 75 und zweimaligen Durchgang durch eine Dreiwalzenfarbenmühle, wodurch eine ziemlich steife, klumpenfreie Paste erhalten wird.

Das Anstrichmittel wird in gleicher Weise wie in Beispiel A beschrieben zusammengemischt, wobei aber unmittelbar vor dem Zufügen der Glasperlen die Bentonitderivatpaste eingerührt und die Masse unter fortgesetztem Rühren auf etwa 48 - 55° C erhitzt wird, bis sie glatt und klumpenfrei ist.

Beispiel C: Bei dem folgenden Ansatz wird im Gegensatz zu den Lackstoffen auf Nitrozellulosebasis nach den Beispielen A und B ein lufttrocknender Lack auf Alkydharzbasis verwendet. Dies ermöglicht eine ausgezeichnete Suspension der Glasperlen; der Anstrich kann auf Unterlagen vielerlei Art einschließlich Metall, Holz, Papier und Beton aufgestrichen oder aufgespritzt werden und ergibt Überzüge, die im trockenen Zustand ein außerordentlich hohes Rückstrahlungsvermögen aufweisen. Dieses Anstrichmittel empfiehlt sich von selbst zur Verwendung in Aerosolsprühbehältern, welche mit diesem Gemisch und einer gleichen Menge von fluorhaltigen Treibmitteln (z.B. eine Mischung aus gleichen Teilen von Freon 11 und Freon 12) gefüllt werden können, wobei noch eine Stahlkugel hineingegeben wird, so daß durch Schütteln des Behälters während des Gebrauches eine gute Dispergierung gewährleistet wird.

	Gew.-%
Glasperlen	62,75
mit Polyamid modifiziertes Alkydharz (mit 60% Mineral Spirits geliert)	19,56
Feine Blattaluminiumflocken	1,57
Naphtha (V.M. & P.)	12,90
Erdölfraktion "Mineral Spirits" (Verdünnungsmittel)	2,54
Metallnaphthenat Sikkativ (50%ige Lösung)	0,23
Hautbildung verhinderndes Mittel	0,05

Ein wegen seiner thixotropen Eigenschaften bevorzugtes, polyamidmodifiziertes Alkydharz wird unter dem Markennamen "Burnok" durch die Firma T.F. Washburn Company, Chicago, Illinois, in den Handel gebracht und ist vermutlich in der USA-Patentschrift Nr. 2,663,649 dieser Firma beschrieben. Metallnaphthenate als Lacktrockner sind wohl bekannt (z.B. eine Mischung aus Kobalt-, Mangan- und Bleinaphthenaten). Hautbildung verhindernde Mittel sind in der Lacktechnik ebenfalls bekannt; sie verhindern oder verringern die Bildung einer Oberflächenhaut beim Aussetzen an freier Luft.

Das Anstrichmittel wird zubereitet, indem das gelierte Alkydharz in einen Mischkessel gefüllt und kräftig gerührt wird. Dann werden das Naphtha und die Erdölfraktion langsam unter Mischen und Erwärmen auf 38° C zugesetzt, um ein glattes Gemisch zu erzielen. Nun werden das Aluminiumflockenpigment, der Metallnaphthenattrockner und das Hautbildung verhindernde Mittel hinzugefügt und eingearbeitet. Wenn die Masse auskühlt und viskoser wird, werden die Glasperlen eingerührt und dispergiert.

Beispiel D: Der folgende Ansatz zeigt die Verwendung von Kunstkautschuk als Lackbasis. Derartige Lacke sind gut verwendbar zum Filmdruck auf Textilstoffen zwecks Herstellung von erhöht rückstrahlenden Mustern; diese Erzeugnisse sind sehr biegsam und z.B. für Warnflaggen, Wagendecken und Kleidungsstücke geeignet; der Anstrich kann aber auch auf Gummi-, Leder- und Kunststoffgegenständen aufgetragen werden.

	Gew.-%
Glasperlen	39,0
Phenolharzlack (warmhärtendes öl-reaktives 100%iges Phenolaldehydharz)	4,6
Cumaronharz	1,5
Neopren-Gummimischung (100 Teile Polychloropren-Gummi vermahlen mit 5 Teilen ZnO, 4 Teilen kalziniertem MgO, 1,5 Teilen Natriumacetat und 2 Teilen Antioxydationsmittel)	6,2
Aluminiumpigmentpaste (vermahlen mit 60% Butyllactat)	4,7
Äthanol	0,5
Toluol	19,0
Butyllactat	14,5

Das Äthanol und die halbe Menge des Toluols werden in einen Mischkessel eingefüllt. Dann werden das Phenolharz und das Cumaronharz (wie Cumar W) beigemischt und die Neopren-Gummimischung zugesetzt, wobei so lange gerührt wird, bis ein glattes Gemisch entsteht. Nun werden der Rest des Toluols und das Butyllactat und anschließend die Aluminiumpigmentpaste sowie die Glasperlen einverleibt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Flüssiges reflektierendes Anstrichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Mischung besteht, die eine Lacklösung, durchsichtige Mikrosphäroide aus Glas mit einem Brechungsindex von mindestens 1,8 und ein reflektierendes Pigment aus feinverteilten Metallflocken von geringerer Teilchengröße als die Mikrosphäroide enthält.

2. Anstrichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrosphäroide einen Durchmesser in der Größenordnung von etwa 25 bis 75 Mikron haben und in einer Volumskonzentration in der Größenordnung von etwa 50 bis 85% vorhanden sind und daß das Pigment als feinverteiltes Blattaluminiumpulver vorliegt.

3. Anstrichmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen die thixotropen Eigenschaften des Fertigerzeugnisses erhöhenden Bestandteil, z.B. einen derart wirkenden Lackfeststoff oder ein Bentonitderivat, enthält.

4. Anstrichmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Kunstkautschuk od.dgl. Lackfeststoffe, die biegsame, insbesondere zum Auftragen auf Textilstoffen geeignete Anstriche ergeben, enthält.

Druck: Bundesamt für Eich- u. Vermessungswesen (Landesaufnahme) in Wien